# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

63-221139

(43)Date of publication of application: 14.09.1988

(51)Int.Cl.

CO8J 5/24 CO8L 79/04

(21)Application number: 62-054181

(71)Applicant: TOHO RAYON CO LTD

(22)Date of filing:

11.03.1987

(72)Inventor: KOSUDA HIROYUKI

NAGATA YASUHISA ANDO MASATO

## (54) PREPREG AND ITS PRODUCTION

# (57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a prepreg for composite materials excellent in heat resistance, impact resistance and toughness, by impregnating a reinforcement with a resin composition comprising three specified components by a hot melt process.

CONSTITUTION: A resin composition (B) is obtained by mixing 30W96wt.% thermosetting resin (a) based on a polyfunctional maleimide such as a polymaleimide compound of formula I (wherein R1 is a bi- to penta-valent aromatic or aliphatic organic group, X1W2 are each H, a halogen or an alkyl, and m is 2W5) and a polyfunctional cyanic ester of formula II (wherein R2 is a polyvalent aromatic organic group and n is 1W10) with 2W50wt. thermoplastic resin (b) such as polycarbonate, poly(ether) sulfone or polyether imide, preferably, of a particle diameter ≤400μ and a glass transition temperature ≥100° C and 2W49wt, epoxy resin such as a glycidyl ester type of a viscosity ≤150p (at 25° C) and/or epoxy group-containing reactive diluent. A reinforcement (A) comprising at least one member selected from among carbon,

glass and aromatic polyamide fiber is impregnated with component B by a hot melt process.

# ⑲ 日本国特許庁(JP)

11 特許出願公開

#### 昭63-221139 ⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

MInt Cl.4

識別記号

庁内整理番号

43公開 昭和63年(1988)9月14日

C 08 J C 08 L 5/24 79/04

LRA

6363-4F 8016-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

プリプレグ及びその製造法 図発明の名称

> 创特 願 昭62-54181

23出 願 昭62(1987) 3月11日

弘幸 ②発 明 者 小 須 田

静岡県駿東郡長泉町上土狩字高石234 東邦レーヨン株式

会社三島工場内

康久 73発 明 者 永 田

静岡県駿東郡長泉町上土狩字高石234 東邦レーヨン株式

会社三島工場内

明 正 人 四発 者 安

静岡県駿東郡長泉町上土狩字高石234 東邦レーヨン株式

会社三島工場内

東邦レーヨン株式会社 の出 願

弁理士 土居 三郎

東京都中央区日本橋3丁目3番9号

- 1. 発明の名称 プリプレグ及びその製造法
- 2. 特許請求の範囲

の代 理

- (1) 炭素繊維、ガラス繊維、芳香族ポリアミド 繊維の単独又はこれらを併用した強化材に、 下記(A)(B)(C)を主成分として配合 した樹樹組成物を含浸させたものであり、 (A)、(B)、(C)の名成分の比がそれ ぞれ、30~96重量%、 2~50重量%、 2~49 **重量%であることを特徴とするプリアレグ。** 
  - (A) 多官能性マレイミド類と多官能性シア ン酸エステル類を主成分とした熱硬化 性樹脂
  - (B) 熱可魁性樹脂
  - (C)上記熱可塑性樹脂溶解能を有するエポ キシ樹脂及び/又はエポキシ墓を有す る反応性希釈剤
- (2)(日)成分の無可塑性樹脂が、ポリカーボ

ネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホ ン、ポリエーテルイミド、芳香族ポリエステ ルである特許請求の範囲(1)項記載のプリ

- (3) (C)成分の熱可塑性樹脂溶解能を有する エポキシ樹脂が、粘度 150ポイズ (温度25℃) 以下のグリシジルエステル型エポキシ樹脂及 びグリシジルアミン型エポキシ樹脂である特 許請求の範囲(1)項記載のプリプレグ。
- (4) (C)成分のエポキシ基を有する反応性希 釈剤が、ジェポキシ化合物として、ジグリシ ジルエーテル、アタンジオールグリシジルエ ーテル、2-ゲリシジルフェニールグリシジル エーテル、レゾルシノールジグリシジルエー テル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテ ル、ポリプロピレングリコールジグリシジル エーテルがあり、モノエポキシ化合物として、 アルキルフェノールグリシジルエーテル、フ ェニールグリシジルエーテル、プチルグリシ ジルエーテル、クレゾールグリシジルエーテ

ル、スチレンオキサイドである特許請求の範囲(1)項記載のプリプレグ。

- (5) (B) 成分/(C) 成分の比が 2以下である特許請求の範囲(1) 項記載のプリアレグ。
- (6) (B) 成分の熱可塑性樹脂が、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミドであり、(C) 成分の熱可塑性樹脂がままり、低を有するエポキシ樹脂及び/又はエポキシ基を有する反応性希釈剤が、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジン、フェニールグリシジルエーテル、プチルグリングリコールシグリング・ジルエーテルである特許請求の範囲(1) 項品級のプリブレグ。
- (7) (B) 成分を(C) 成分に溶解した後、 (A) 成分と混合することによって調製され た組成物を含浸させた特許請求の範囲(1) 項記載のプリプレグ。
- (8)強化材が、炭素繊維、ガラス繊維、芳香族 ポリアミド繊維の単独又はこれらを併用した

ものである特許請求の範囲(1)項記載のプロプレグ。

- (9) 炭素繊維、ガラス繊維、芳香族ポリアミド 繊維の単独又はこれらを併用した強化材に、 下記(A)(B)(C)を主成分とし、且つ (A)(B)(C)の各成分の比がそれぞれ、 30~96重量%、2~50重量%、2~49重量% である樹脂組成物をホットメルト法にて含浸 させることを特徴とするプリプレグの製造法。 (A)多官能性マレイミド類と多官能性シア
  - (A) 多官能性マレイミド類と多官能性シアン酸エステル類を主成分とした熱硬化性樹脂
  - (8) 熱可塑性樹脂
  - (C)上記熱可塑性樹脂溶解能を有するエポ キシ樹脂及び/又はエポキシ基を有す る反応性希釈剤
- (10) (B) 成分を(C) 成分の一部又は全部に 溶解して予備混合物(J) とし、次いでこの 予備混合物(J) に(A) 成分及び(C) 成 分の残部を加えて樹脂組成物とすることを特

徴とする特許請求の範囲(9)項記載のプリ プレグの製造法。

- (11) (B) 成分を(C) 成分の一部又は全部に溶解した予備混合物(l) に(A) 成分と(C) 成分の残部との混合物(l) を加えて機能組成物とすることを特徴とする特許課求の範囲(9) 項記載のプリプレグの製造法。
- 3. 発明の詳細な説明

# (技術分野)

本発明は、耐熱性があり且つ耐衝撃性に優れた複合材料用プリプレグ及びその製造法である。更に詳しくは、高強度放素繊維等を強化材とし、熱硬化性樹脂の優れた機械的特性及び熱的特性と、熱可塑性樹脂の優れた靱性(タフネス)とを兼ね備えた成形物を与える複合材料用に好適に使用できるプリプレグ及びその製造法に関するのである。

# (從来技術及び問題点)

近年、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維等を 強化材として用いた複合材料は、その高い比強 成、比別性を利用して、航空機等の構造材として多く用いられてきている。エポキシ樹脂系のプリプレグにおいても、マトリックス樹脂とりて芳香族グリシジルアミン型エポキシ樹脂とジアミノジフェニルスルホン硬化剤系との割合せにより、優れた耐熱性、機械的特性、寸法安定性、耐薬品性、耐候性を与える複合材料を提供してきた。

更に、耐熱性を高めるためにマトリックス樹脂として、ピスマレイミド樹脂等が検討され、 航空機一次構造材の用途に適用されつつある。

 性を落さずに耐衝撃性を改善することが必要であるが、このことは、解決困難な重要課題となっていた。

耐衝撃性のあるプリプレグに改善しようとする場合、炭素繊維等の強化材の伸度を向上させることは勿論であるが、プリプレグに用いられるマトリックス樹脂の初性を上げることが重要なポイントであると指摘され、マトリックス樹脂の改善が数多く試みられてきた。

プリプレグ用マトリックス 樹齢の 物性を 南上させる手段としては、 熱硬化性樹脂に ゴム成分を混合する方法、 高分子量成分を混合する方法、 充塡剤を混合する方法等が考えられてきた。

しかしながら、熱硬化性樹脂にゴム成分を混合する方法の場合、成形物等の概性及び耐衝撃性は改善されるが、耐熱性及び機械的特性が低下するためにその配合量は規制され、用途によっては低配合性に留まり、充分な改質効果は与えられていない。また、熱硬化性樹脂に高分子量成分を混合する方法の場合、例えばフェノキ

分子 畳成分、 充塡削等を少量づつ 含ませていたが、 従来法では耐熱性の低下は少ないものの、 耐衝撃性の改善効果は乏しいものであった。

# (発明の目的)

本発明の目的は、上記の如き問題点を克服し、優れた耐熱性及び颗性・衝撃強さ等の機械的特性を複合材料に与えるプリプレグ及びその製造法を提供することにある。即ち、マトリックス構脈として均一な熱硬化性樹脂/熟可塑性樹脂を創成物を含浸し、両者の樹脂の長所を兼ね構えたホットメルトタイプ繊維強化複合材料用に好適に使用できるプリプレグ及びその製造法を提供することにある。

## (発明の構成及び効果)

本党明は、炭素繊維、ガラス繊維、芳香族ポリアミド繊維の単独又はこれらを併用した強化材に、下記(A)(B)(C)を主成分として配合した樹脂組成物を含浸させたものであり、(A)、(B)、(C)の各成分の比がそれぞれ、30~96重量%、 2~49重量

シ樹脂のような高分子母無硬化性樹脂を入れた 場合、ゴム成分と同様に耐熱性の点で配合量の 規制がなされ、改善効果としては不充分である。

従って、繊維強化複合材料用プリプレグのマ トリックス樹脂としては、従来、ゴム成分、高

%であることを特徴とするアリアレグである。

- (A) 多官能性マレイミド類と多官能性シアン酸エステル類を主成分とした熱硬化性樹脂
- (B) 熱可塑性樹脂
- (C)上記熱可塑性樹脂溶解能を有するエポ キシ樹脂及び/又はエポキシ基を有す る反応性希釈剤

また、本発明は、炭素繊維、ガラス繊維、芳香族ポリアミド繊維の単独又はこれらを併用した強化材に、下記(A)(B)(C)を主成分とし、且つ(A)(B)(C)の各成分の比がそれぞれ、30~96重量%、2~50重量%、2~49 重量%である樹脂組成物をホットメルト法にて 含浸させることを特徴とするブリアレクの製造 法である。

- (A) 多官能性マレイミド類と多官能性シアン関エステル類を主成分とした熱硬化性樹脂
- ( B ) 熱可塑性樹脂

(C)上記無可塑性樹脂溶解能を有するエポ キシ樹脂及び/又はエポキシ基を有す る反応性希釈剤

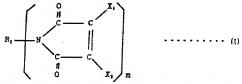
本発明における樹野組成物(マトリックス樹脂組成物)では、(B)成分が、(C)成分を溶解せしめ、(C)成分が(A)成分と(B)成分の媒介として働くため、調製法が容易で、しかも無溶剤で均一なホットメルト用熱硬化性樹脂成分/熱可塑性樹脂成分のマトリックス組成物を与えることができる。従って、それから視して、熱硬化性樹脂成分の慢れた機械的特性、耐熱性を損ねることなく、物性及びそれに伴なう耐糖燥性の改善された成形物を与えることができる。

本発明における強化材としては、 1.3%以上の仲度を有する炭素繊維、ガラス繊維、芳香族ポリアミド繊維等が好ましい。通常、ガラス繊維、芳香族ポリアミド繊維は 2.5%以上の仲度を有してる。仲度 1.3%未満の炭素繊維を使用した場合、複合材料の衝撃特性がやや不充分と

なるきらいがある。

複合材料の機械的特性を向上させるため、引張 り強さ400kgf/mm²以上、弾性率30T/mm²の 中弾性高強度炭素繊維を用いる場合ことができる。

本発明における樹齢組成物のうち、(A)成分の無硬化性樹脂成分は、多官能性マレイミド類と多官能性シアン酸エステル類を主成分としており、多官能性マレイミド類とは、分子中に2個以上のマレイミド基を有する次の一般式(1)で表わされるポリマレイミド化合物及びポリマレイミド化合物から誘導されるプレポリマーを包含する。



(式中、 R : は 2~ 5面の芳香族又は脂肪族性有 機基であり、 X : 、 X : は水米、ハロゲン、ア ルキル基であり、 m は 2~ 5の整数を表わす。)

更には、ポリイミド化合物にアミン類を付加して得らる変性プレポリマーも(A)成分に包含され、これらは単独で用いられても進合して用いられてもよい。上記プレポリマーは、ポリマレイミド化合物を触媒の存在下又は不存在下に 所望により、更に分子中に「個以上のアミノ基を有する化合物とともにゲル化に至らないように加熱反応させて得られる生成物である。

多官能性シアン酸エステル類は、分子中に 2 個以上のシアン酸エステル基を有する次の一般式 (2)で表わされるポリシアン酸エステル化合物及びこのポリシアン酸エステル化合物から 誘導されるプレポリマーを包含する。

R: - (-O-C=N) n …………(2) (式中、R: は多価の芳香族性有機基であり、シアン膜エステル基はR: の芳香既に直接結合しており、n は 2~10の整数を表わす。) また、(A) 成分中には 5~50項最%のエポキシ樹脂を含ませてもよく、エポキシ樹脂は特に 制限はない。 樹脂組成物の硬化促進剤としてイミダゾール化合物、尿素化合物(例えば、 3 (3.4-ジクロロフェニル) -1.1-ジメチル尿素など)、有機金属塩(例えば、 Co ( I ) アセチルアセトネートなど)、ジクミルパーオキサイド等の過酸化物を使用することもできる。

(B)成分の熱可塑性樹脂としては、ポリカーポネート、ポリエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、芳香族ポリエステル等があり、これらのうち特にポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、芳香族ポリエステルが均一混合性の面から好ましい。これらの熱可塑性樹脂は、2種以上組合せて使用することができる。

これらの熱可塑性樹脂(B)成分は、粒子径400μm以下、特に 100μm以下の粉末状であることが、樹脂調製の両から好ましい。また、耐熱性の点でガラス転移湿度が 100℃以上のものが好ましい。

# 特開昭63-221139(5)

本発明における(C)成分のうち、熱可塑性 樹脂溶解能を有するエポキシ樹脂としては、グ リシジルエステル型エポキシ樹脂(例えば、シ ェル化学社製エピコート 191)、グリシジルア ミン型エポキシ樹脂(例えば、日本化楽社製G OT、GAN)等である。

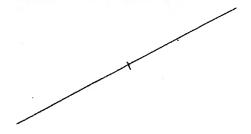
(C)成分の熱可塑性樹齢溶解能を有する反応性希釈剤のうち、ジェポキシ化合物としては、ジグリシジルエーテル、アタンジオールグリシジルエーテル、2-グリシジルフェニールグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等であり、モノエポキシ化合物としては、アルキルフェノールグリシジルエーテル、フェニールグリシジルエーテル、ストレンオキサイド等である。

これら(C)成分は 2種以上組合せて使用することができる。また、25℃の粘度が 150ポイ

ズ以下のものを用いることが好ましい。これは一般に熱可塑性樹脂を溶解すると樹脂粘度が高くなり、且つ、得られたプリプレグの取扱性も趣くなることを避ける配慮のためである。しかし、(A)成分の粘度が低かったり、混合する熱可塑性樹脂が少なく、取扱性に問題のないときは、このような配的は必要でない。

(日)成分と(C)成分との組合せは、(C)成分が(B)成分を溶解する関係にあることが必要であり、このような関係にない場合は、樹脂組成物が均一とならず、本発明の目的を達成することができない。

(B)成分と相溶性のある(C)成分の組合 世例を示すと、下記の通りである。



第 1 表

(B)成分	(C) 成 分
PES	GAN. GOT. PGE. ILI-191
l	HGE. PPG
PEI	GAN. GOT. PGE
	HGE. PPG
PSu	GAN. GOT. PGE. BGE
	HGE. PPG
PC	GOT. PGE. BGE. HGE

(注)

PES:ポリエーテルスルホン(ICI社製 VICTREX)

PEJ:ポリエーテルイミド (EPL社製 ウルテム)

PSu:ポリスルホン

PC :ポリカーポネート

GAN: ジグリシジルアニリン

GOT: ジグリシジルトルイジン

PGE: フェニールグリシジルエーテル

BGE: プチルグリシジルエーテル

HGE:ヘキサンジオールジグリシジルエーテ

N

PPG:ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル

エピコート 191: グリシジルエステル型エポキ シ樹脂 (シェル化学社製)

(A)成分/(B)成分/(C)成分の組合 せにおいて、顕製方法を簡単にするため、(B) 成分を予め(C)成分に溶解させ、その後に (A)成分を加えるという方法を採ることが好ましい。

(A)成分/(B)成分/(C)成分の配合 比は(A)、(B)、(C)がそれぞれ、30~ 96筆量%、2~50重量%、2~49重量%である。 特に好ましくは(B)成分10~30重量%、(C) 成分5~30重量%である。

(B)成分の配合量が50重量%より多いと溶 酸粘度が高くなり、このためロールミル混合が 困難であり、また、プリプレグ製造時に繊維間 への含没不良が発生し、良好なプリプレグが得 られ難い。(C)成分の配合後が49項履%より

本発明における樹脂組成物には、上記の名必須成分以外に、耐熱性を低下させない程度の少 場のゴム成分(例えば、カルボキシル基末端の プタジエン - アクリロニトリル共変合体、ニト リルゴム等)、プリプレグの取扱性を悪くしない に変の充塡剤(例えば、シリカ粉末)、三酸 化アンチモンのような難燃剤又は著色層等を 加してもかまわない。

とができる。

本発明における樹脂和成物は、(A)成分の 然硬化性樹脂と(B)成分の熱可塑性樹脂の媒 介として(C)成分が介在するため、各成分が 均一に混合された樹脂組成物であり、しかも残 存溶剤の影響もなく、熱硬化性樹脂の優れた耐 然性と熱可塑性樹脂の柳性・衝撃強さ等を兼ね 備えた優れたプリプレグ用適性の樹脂和成物で ある。

また、溶解性の問題から、(B)成分と(C)成分の均一混合物を(A)成分に混合した際に(B)成分がある大きさの関となって折出してくる場合もあるが、その場合でも単純に(A)成分と(B)成分を混合したときより、混合状態がより均一であることはいうまでもない。

このような操作によって得られた一方向プリ アレグ又は横物プリプレグは、いずれも品質的 にも良好なものである。

(実施例及び比較例)

実施例1~5及び比較例1~5

木発明における樹酢組成物の調製は、例えば 以下の方法により行うことができる。

本発明のアリアレグ用樹脂組成物を強化材機 機に含浸させプリアレグとする場合は、既に知 られている、所謂ホットメルト法により行うこ

(A)(B)(C)成分が、第2表に示す種類及び配合割合の均一混合物に更に、促進剤を加え、プリプレグ用樹脂組成物を特た。この組成物からフィルムコーターを用いて樹脂フィルムを作製し、この樹脂フィルム上に炭素繊維ペスファイト【M-500(東邦レーヨン社製、引張り強さ500kgf/mm²、弾性率30丁/mm²)を並べ、加熱、含浸させ炭素繊維目付150g/m²、樹脂含有率34便量%の一方向プリプレグを特た。

このプリプレグより、所定の枚数のプリプレグをカット、積層し、オートクレープ成形により加熱硬化させた成形板より試験片を切りだし、ガラス転移温度、 0° 暦間せん断強さ、 0° 圧縮強さ、 750 in - 1b / in 断撃後の損傷而積及び断策後圧縮強さを測定した。結果を第 2表に示す

また、比較例として、(B)成分を入れない系、(B)(C)成分を入れない系についても、 実施例と同条件でプリプレグを作製、成形し、 物性を測定した。符られた結果を第 2 長に示す。 以上の結果より、実施例 1 ~ 5 の場合は、比較例 1 ~ 5 に比べ熱的及機械的特性は大差ないものの、750 in - 1b/ in衝撃時の損傷面積が小さく、衝襲後圧縮強さが高いことより、耐衝撃性に優れた複合材料であることが明らかとなった。

### 实施例6~7

第 2表に示す種類及び配合割合で、予め(B)成分を(C)成分と混ぜ、 110℃、 1時間機伴しながら加熱混合させ均一な (B) (C) 成分の混合物をわた。更に、第 2表に示す種類及び配合割合の(A) 成分及び促進削成分を加え、80℃、 1時間ロールミル混合を行い、プリプレクト間間ロールミル混合を行い、プリプレクを作った。実施例1~5と同様なでプリプレクを作った。実施例1~5と同様なでプリプレクを作り、コンポジット特性を測定した。第 2表に示すように、これらは副衝撃性に優れた複合材料であることが明らかとなった。

第 2 表

			T	実 施 例						14 44 154 1					
			<b>-</b>	2	実 3	J#6			7	+	1 2	3	154	5	
-	(A)	BT-2160L*1	90	80	80	70		80	70	90	80	70	90	80	
		BT -2160	-	10	10	-	10	-	-	-	10	10	-	10	
	成	BT -2164	-	-	-	-	10	-	10	-	-	-	-	-	
	"	BT -2170	-	-	-	10	-	-	-	-	-	10	-	-	
	#	エピコート 828	10	10	10	-	-	20	10	10	10	-	10	10	
æ		エピコート1001	-	-	-	10	-	-	-	-	-	10	-	-	
		エピコート 152			-	10	10		10	-	_	10	-	-	
合	(B)	PES	-	15	-	-	10	40	10	-	-	-	-	-	
	成	PEI	15	-	10	15	10	-	10	-	-	-	-	-	
刑	分	PSu			10			-	-	-	-	-	-	-	
	(C)	GAN	10	10	20	-	-	-	5	-	-	-	10	-	
合	成	PGE	-		-	-	10	20	10	-	-	-	-	10	
	<i>5</i> }	PPG				15									
	他	CTBN Hycar 1300x13	-	-	-	-	5	-	-	-	-	5	-	-	
	Œ	ジクミルパーオキサイド	0,1	0.1	0,1	0,1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	進	Co (3) アセチルアセト	-	0.05	-	-	-	0.04	-	-	-	-	-	-	
	A	<u>ネート</u>													
		移温度(℃)	215	215	210	215	210	200	210	220	220	210	215	215	
	00 1 F	.SS 23°C	12	12	11	12	11	10	11	13	13	12	11	11	
物	(kgf	/mm² ) 121°C	8.0	8.0	7.5	8.0	7.5	7.0	7.5	8,5	8.5	8.0	8.0	8.0	
	0° 圧縮強さ 23℃		140	140	135	140	135	130	140	150	140	140	140	140	
性	(kgf /mm²)								- 1	- 1					
1	衝擊組做面積字 2 (cm² )		8	10	10	9	8	6	10	25	25	20	30	30	
	<b>衝撃後圧縮強さ</b> 半 2		27	22	23	25	26	28	21	13	12	14	12	12	
$\perp$	(kgf	/mm² )													

(注) \* 1 BT -2160 L等は、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンとビス(4-マレイミドフェニル)メタンの反応物類(三菱ガス化学社製BTレジン)である。

\* 2 750in-1b/in衝撃後の特性 (16プライ擬等方性積層板を使用) である。

CTBN Hycar: B. Fグッドリッチケミカル社製

ILSS:陰関せん断強さ 配合比:炬鼠節表示